

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE

CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

AUGUSTO CIURLIZZA

Ingénieur - Chimiste Université Nationale
Autonome de México

ETUDE COMPARATIVE DES CATALYSES HOMOGENE ET HETEROGENE
DES REACTIONS D'HYDROLYSE DE L'ACETATE D'ETHYLE ET
D'INVERSION DU SACCHAROSE

Soutenue le 7 juillet 1965 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTE

Président

S. TEICHNER }

Y. TRAMBOUZE }

Examineurs

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

1924

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE

CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

AUGUSTO CIURLIZZA

Ingénieur - Chimiste Université Nationale
Autonome de México

ETUDE COMPARATIVE DES CATALYSES HOMOGENE ET HETEROGENE
DES REACTIONS D'HYDROLYSE DE L'ACETATE D'ETHYLE ET
D'INVERSION DU SACCHAROSE

Soutenue le 7 juillet 1965 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Examineurs





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0014

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale

GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.

	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ENLSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M.P.C.
	LAURENT	Chimie organique

ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale

Maitre de Conférence adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET	
-----------	--

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX	
---------	--

Avant Propos

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous exprimons notre gratitude à son directeur, Monsieur le Professeur Prettre, pour la confiance qu'il nous a accordée en nous recevant dans son laboratoire.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur Trambouze, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a dirigé notre étude et pris une part importante dans la critique de notre travail.

Nous sommes heureux de remercier aussi Mademoiselle Barthomeuf, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon, pour les conseils qu'elle nous a prodigués et sa collaboration dévouée en ce qui concerne la rédaction de notre thèse.

Nous devons aussi remercier Monsieur Teichner qui a bien voulu faire partie de notre jury.

Nous tenons enfin à remercier le Ministère des Affaires Etrangères qui grâce à son appui matériel a permis de mener cette étude à bien, et aussi Monsieur Butterlin, Attaché Scientifique de l'Ambassade de France à México pour la bienveillante attention témoignée à notre égard.

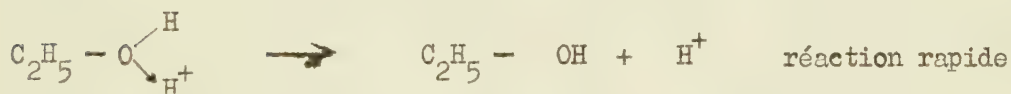
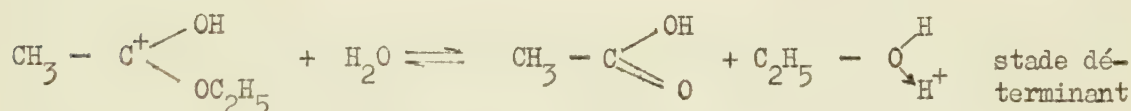
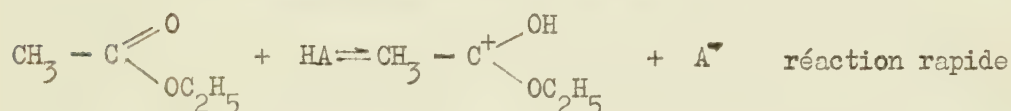
CHAPITRE I

Introduction

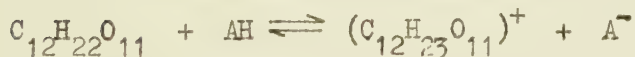
Les réactions d'hydrolyse des esters et d'inversion du saccharose sont catalysées par les acides. Elles ont été particulièrement bien étudiées en phase homogène (1) (2) en fonction de la concentration et de la force de l'acide.

Les mécanismes proposés font intervenir un stade intermédiaire, dans lequel le proton se fixe sur la molécule d'ester ou de saccharose (19)

1) hydrolyse de l'acétate d'éthyle



2) inversion du saccharose



En milieu aqueux, la concentration en réactif intervient seule dans la cinétique. La loi générale de vitesse qui s'applique aux deux cas est de la forme

$$v = k [\text{H}^+] \text{C} \quad \text{C : concentration en réactif}$$

La réaction est du 1er ordre vis à vis du réactif. L'inversion du saccharose est catalysée uniquement par le proton alors que l'hydrolyse de

l'acétate d'éthyle serait moins spécifique.

Bell, Dowging et Noble (3) ont essayé de relier la vitesse spécifique de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle à la fonction d'acidité de Hammett H_0 définie par

$$H_0 = -\log a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$$

a_{H^+} : activité de H^+

f_B et f_{BH^+} : coefficients d'activité d'une base B et de BH^+

Les acides solides, ont été moins souvent utilisés comme catalyseurs de ces réactions.

En milieu liquide, Norio Okada et Taro Tachibana (4) ont étudié la décomposition de la vitamine B_1 , catalysée par différents solides de type silice-alumine. Ils obtiennent une proportionnalité entre la force acide mesurée à l'aide d'indicateurs colorés et la vitesse de décomposition de la vitamine B_1 .

Hiratoro Saito et collaborateurs (5) en utilisant la méthode d'élution pour l'hydrolyse du saccharose et de l'acétate d'éthyle ont constaté une influence de la taille des grains et du degré de réticulation de la résine sur l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle et aucune influence sur l'inversion du saccharose.

Haskell et Hammett (6) ont comparé, en milieu acétone-eau l'effet catalytique de l'acide chlorhydrique et de résines échangeuses d'ions sur les réactions d'hydrolyse. Ils attribuent la diminution, dans ce dernier cas, de la vitesse de réaction et de l'énergie d'activation à une perte d'entropie interne de la molécule d'ester, qui accompagne sa fixation sur la résine pour former l'état transitoire. Bernhard et Hammett (7) hydrolysent une série d'esters méthyliques $R\text{COOCH}_3$ et constatent que le retard observé lorsqu'ils utilisent la résine comme catalyseur au lieu d'un acide en solution, suit l'entropie du composé gazeux RH et ne se relie à aucune autre propriété évidente de l'ester.

Les vitesses spécifiques d'hydrolyse des esters en solution ne sont donc pas comparables lorsqu'on opère en phase homogène ou en phase hétérogène.

Ces réactions ont été étudiées en phase gazeuse avec des catalyseurs solides. Garcia de la Banda et Hermana Tezanos (8) trouvent une relation linéaire entre l'activité de gels silice-alumine déterminée par le test CAT "A" et l'estérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique.

Andrianova et Roginsky (9) comparent l'activité de toute une série de solides dans des réactions en phase gazeuse d'estérification, d'hydrolyse, de décomposition. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus avec le même catalyseur en milieu liquide.

La comparaison entre les études en phase homogène et hétérogène et dans ce dernier cas, les réactifs étant gazeux ou en solution, montre que pour un même ester, la vitesse de la réaction d'hydrolyse dépendra du catalyseur et du solvant.

Nous proposant l'étude de l'hydrolyse de solutions aqueuses d'acétate d'éthyle ou de saccharose, catalysée par un gel mixte silice - alumine, il est important de souligner le rôle de l'eau : elle intervient à la fois comme solvant et réactif dans l'hydrolyse, et elle peut modifier le catalyseur en s'adsorbant chimiquement ou physiquement à sa surface.

L'adsorption de l'eau en phase vapeur a été très étudiée par différentes méthodes et sur de nombreux solides (10) (11) (12). Par conductivité électrique Fripiat, Jellin, Poncelet et André (13) décèlent une adsorption mobile sur la montmorillonite et immobile sur la silice.

Schlaffer, Morgan et Wilson (14) montrent l'accélération par la vapeur d'eau du vieillissement du catalyseur silice-alumine à 13 % d'alumine.

Denisova et coll. (15) ont tracé les isothermes d'adsorption d'eau sur catalyseur silice-alumine entre 120 et 300° sous pression d'environ 1 atmosphère.

Le gonflement des résines a été étudié en phase vapeur en fonction du degré de réticulation de la résine (16) ou de la nature du cation échangeable (17).

Les études d'adsorption en phase liquide sont beaucoup moins nombreuses. Elles portent principalement sur les résines échangeuses d'ions qui sont utilisées essentiellement en milieu aqueux. Austerweill (18) distingue 3 modes de fixation de l'eau

- Formation d'ions par hydratation des cations échangeables de la

résine ce qui conduit à son gonflement

- Remplissage des pores du solide,
- Imbibition de la résine,

Il est probable que des mécanismes comparables soient applicables au cas des catalyseurs silice-alumine que nous étudions. Nous verrons, en effet, dans le 3ème chapitre traitant de l'hydrolyse en phase hétérogène, que l'hydratation du catalyseur perturbe la réaction. La technique opératoire utilisée pour cette étude est décrite dans le Chapitre II.

CHAPITRE II

Techniques opératoires

A) Choix de la technique

L'étude cinétique d'une réaction chimique nécessite l'emploi d'une technique qui permette de suivre son évolution. Dans notre cas particulier, nous pouvions utiliser l'analyse chimique ou la dilatométrie. Chacune de ces deux méthodes a été employée dans l'étude de l'inversion du saccharose et l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle, catalysées par un gel mixte silice-alumine.

I Analyse chimique

1° Inversion du saccharose

Le glucose et le lévulose, produits de l'inversion du saccharose, réduisent quantitativement la liqueur de Fehling, ce qui permet de les doser. Pour de faibles concentrations en oses, il est préférable d'utiliser une variante de la méthode classique, due à Somogyi (21) et qui consiste à oxyder l'oxyde cuivreux formé, par de l'iode naissant dont on dose l'excès. De cette façon, il est possible de détecter 4 mg de glucose par litre de solution.

2° Hydrolyse de l'acétate d'éthyle

L'hydrolyse de l'acétate d'éthyle peut être suivie par dosage à la soude de l'acide acétique formé.

L'inconvénient de l'analyse chimique dans une étude cinétique réside dans la nécessité de séparer très rapidement le catalyseur de la solution à doser. L'incertitude sur le temps de contact solide-solution est loin d'être négligeable, particulièrement au début de la réaction. La méthode dilatométri -

que serait préférable puisqu'à chaque instant, sans modification du système, elle permet d'en suivre l'évolution mais comme elle enregistre tous les phénomènes conduisant à une variation de volume, il est indispensable de pouvoir déterminer la part due uniquement à la réaction; de plus, l'hydratation du solide peut être suivie au cours du temps, ce qui permet de mettre en évidence la concurrence des réactions d'hydrolyse et d'hydratation.

II Dilatométrie

L'appareil que nous avons construit est représenté figure 1. Il se compose d'un réacteur (erlen meyer de 370 ml) pourvu d'une entrée latérale fermée par un robinet A. Il est surmonté d'un tube capillaire entouré d'une gaine où circule de l'eau à la température désirée. Le réacteur plonge dans un bain d'eau sur lequel est déposé une couche d'huile de vaseline évitant l'évaporation. L'ensemble est placé dans une enceinte remplie d'eau maintenue à température constante. Par l'intermédiaire d'une pompe à circulation, cette eau est envoyée dans l'enveloppe du tube capillaire ce qui permet d'établir la même température dans le réacteur et le tube.

La température est réglée à l'aide d'un thermomètre à contact. Lorsque les manipulations se font au dessus de la température ambiante, le bain est chauffé à l'aide d'une résistance. Pour les températures inférieures ou voisines de l'ambiante, il est d'abord refroidi par passage d'eau froide dans un serpentín. La variation de température est au maximum de $0,2^{\circ}\text{C}$, dans la cuve contenant l'ensemble de l'appareil et inférieure à cette valeur dans celle où plonge le réacteur. Nous verrons qu'à l'intérieur du réacteur, elle est de l'ordre de $0,02^{\circ}$.

Une agitation magnétique permet d'obtenir une bonne suspension du catalyseur dans le réacteur. Ce dernier et le capillaire étant remplis de la solution étudiée, la variation de hauteur de la colonne liquide est suivie à l'aide d'un cathétomètre. Une goutte d'huile de vaseline introduite dans le capillaire au dessus de la colonne liquide, évite son évaporation. Deux capillaires longs de 25 cm et de diamètres respectifs 0,1 cm et 0,04cm ont été utilisés.

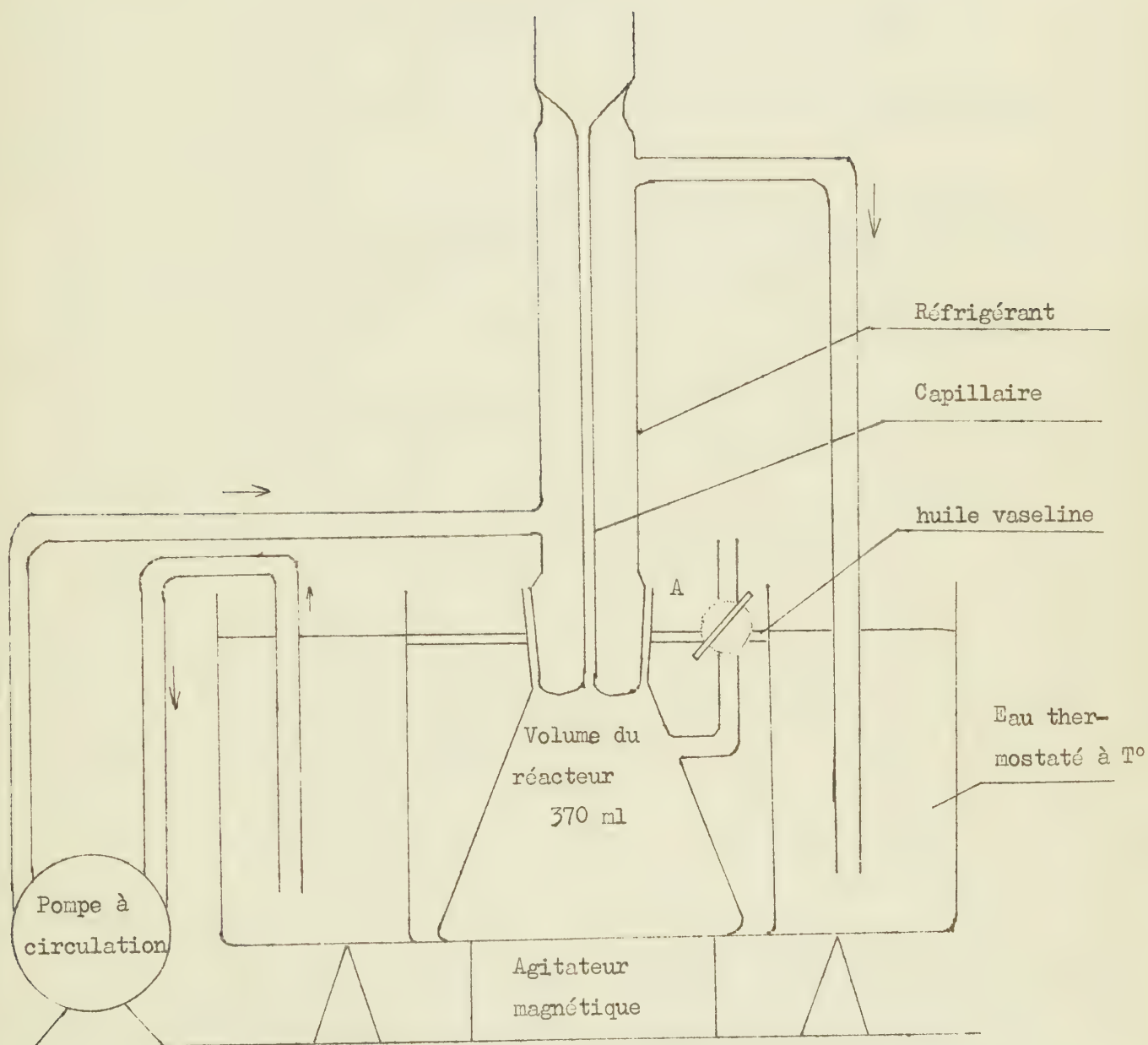


FIGURE 1

Dilatomètre de type pycnométrique

B) Calcul de la vitesse spécifique à partir des données expérimentales

Les réactions étudiées suivent en phase homogène une loi cinétique du 1er ordre. La vitesse spécifique a été calculée dans ces cas selon la méthode décrite par Brønsted et Guggenheim (22)

Si c_0 est la concentration du réactif, la loi cinétique

$$(1) \quad c = c_0 \exp(-kt)$$

donne une valeur c' pour la concentration après un temps de réaction $t + \Delta t$

$$(2) \quad c' = c_0 \exp[-k(t + \Delta t)]$$

Si on fait des mesures à des intervalles de temps Δt égaux, il est facile d'obtenir rapidement la vitesse spécifique de la réaction.

En effet, si on soustrait (1) de (2) et que l'on prenne le logarithme de la différence

$$(3) \quad \text{Log}(c - c') = -kt + \text{Log } c_0 [1 - \exp(-k \Delta t)]$$

il suffit de tracer la droite $\text{Log}(c - c')$ en fonction du temps, sa pente donne k .

Dans le cas précis de l'étude dilatométrique, c_0 , c et c' s'expriment en fonction de la hauteur de liquide dans le tube capillaire.

Si

h_0 = hauteur initiale,

h = hauteur à l'instant t ,

h_{∞} = hauteur en fin de réaction,

h' = hauteur à l'instant $t + \Delta t$,

$$h_0 - h_{\infty} = ac_0,$$

$$h - h_{\infty} = ac,$$

$$h' - h_{\infty} = ac',$$

En portant dans (3) il vient

$$(4) \quad \text{Log}(h - h') = -kt + \text{Log}(h_0 - h_{\infty}) [1 - \exp(-k \Delta t)]$$

Cette équation permet de déterminer k et de plus $h_0 - h_{\infty}$. C'est à dire qu'il est possible de calculer le palier h_{∞} du niveau dans le capillaire sans suivre la réaction pendant une cinquantaine d'heures pour atteindre la fin

de la réaction. Il a été vérifié dans le cas de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle à 20°C, qu'après 48 heures, la valeur donnée par l'expérience correspondait à celle calculée par l'équation (4).

C) Conditions de travail en phase homogène

Le fonctionnement de l'appareil a été vérifié par des essais à blanc avec de l'eau et par des essais de catalyse en phase homogène.

1- Stabilité du niveau dans le capillaire

Cinq expériences effectuées à 20°, 30° et 40° avec le réacteur et le capillaire remplis d'eau permettent de préciser la stabilité du niveau de la colonne capillaire. L'oscillation est en moyenne de 0,195 cm pour un capillaire de 0,1 cm de diamètre. Son maximum est de 0,325 cm. Cela suppose à l'intérieur du dilatomètre une variation de température donnée par

$$(5) \Delta t = \frac{\pi}{4} D^2 \Delta h \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{a} = 0,785 \cdot 0,1^2 \cdot 0,194 \cdot \frac{1}{370} \cdot \frac{1}{0,00207} = 0,02^\circ \text{C}$$

D = diamètre du capillaire,

Δh = oscillation moyenne,

V = Volume du dilatomètre

a = coefficient d'expansion de l'eau

2- Etalonnage et reproductibilité

Les essais de catalyse en phase homogène ont eu pour but d'étalonner l'appareil et d'étudier la reproductibilité des mesures. Les réactions, déjà bien étudiées en phase homogène, d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle et d'inversion du saccharose ont été réalisées en présence de solution 0,1 N d'acide chlorhydrique comme catalyseur.

La solution acide et celle du réactif sont amenées à la température de la réaction par un séjour préalable de 20 minutes dans le bain thermostaté. La solution chlorhydrique est introduite la première dans le réacteur, puis on complète à ras bord avec la solution du réactif. Il faut éliminer toute bulle d'air lorsqu'on place le capillaire au dessus du réacteur. On ajuste rapidement au zéro la hauteur de la colonne liquide à l'aide du robinet A.

L'appareil est étalonné à partir de solutions d'acétate d'éthyle et de saccharose de différentes concentrations. La figure 2 donne la courbe d'étalonnage déterminée à trois températures pour l'acétate d'éthyle, et la figure 3 celle concernant le saccharose et fondée sur des mesures faites à deux températures.

On constate que pour des concentrations dix fois plus importantes, les variations de hauteur dans le capillaire sont plus faibles avec l'acétate d'éthyle que pour le saccharose.

La variation du volume total de la solution est de :

0,577 % pour une solution molaire de saccharose,

0,0365 % pour une solution molaire d'acétate d'éthyle.

L'étude cinétique des deux réactions a fourni les tableaux I et II

a) hydrolyse de l'acétate d'éthyle

Les courbes de la figure 4 concernent l'hydrolyse de solutions de concentrations voisines à trois températures. La vitesse spécifique déterminée à partir de ces courbes est donnée dans la 2ème colonne du tableau I. Elle est comparée à la valeur obtenue par application de l'équation d'Arrhénius donnée dans la littérature (1)

$$(6) \quad k_c = 4,929 \cdot 10^9 \exp(-16\,200/RT)$$

où

$$k_c = \frac{k}{[H^+]}$$

La différence entre la vitesse spécifique obtenue par l'étude dilatométrique et la vitesse calculée à partir de l'équation (6) oscille entre les valeurs de la colonne Δk %.

Les valeurs de e_k expriment la reproductibilité des vitesses spécifiques expérimentales.

La concentration de la solution est vérifiée par dosage de l'acide acétique libéré par l'hydrolyse. Ces valeurs portées dans la 6ème colonne sont proches de celles obtenues par dilatométrie (7ème colonne)

La colonne Δx % donne enfin l'écart entre le dosage chimique et le résultat dilatométrique.

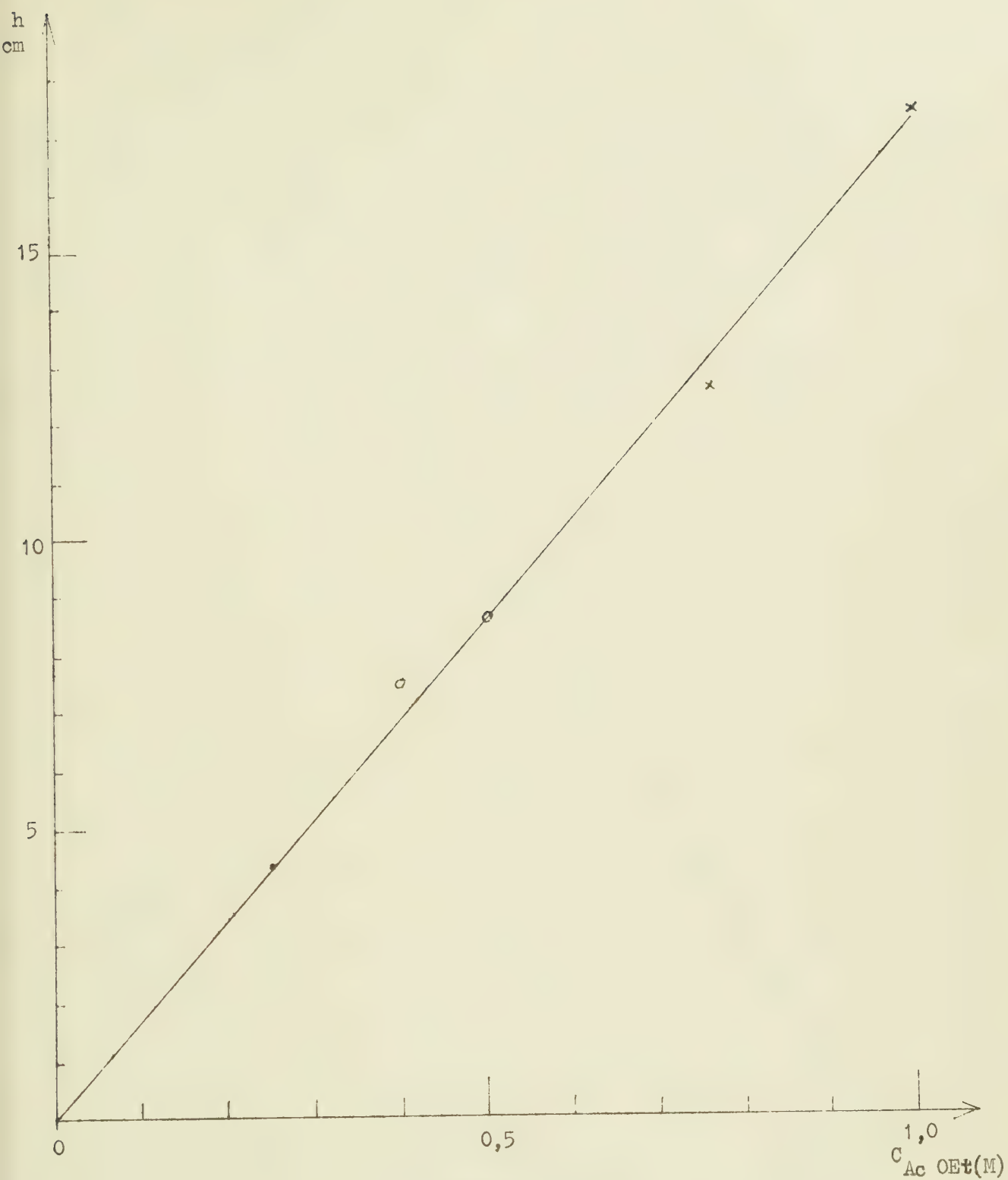


FIGURE 2

Hydrolyse de l'acétate d'éthyle catalysée par HCl

ϕ capillaire 0,1 cm

Température : 40°C .

30°C o

20°C x

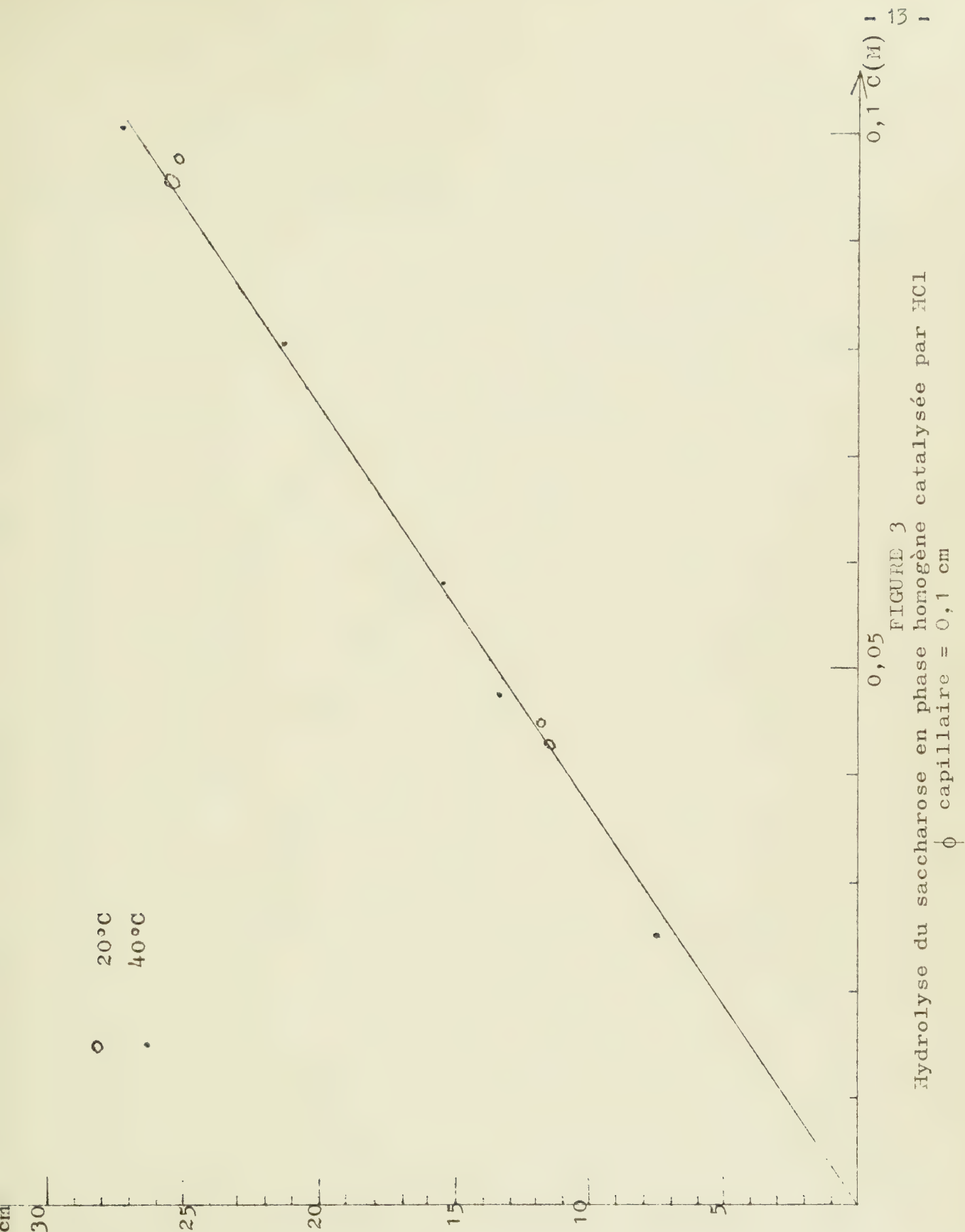




FIGURE 4

Tableau I

Acétate d'éthyle et HCl 0,1 N

Température de la réaction °C	k	k	Δk	e_k	x	x	Δx
	dilatométrique 1/hrs	calculé 1/hrs	%	%	moles/litre dosage chimique	moles/litre dilatométrie	%
20	0,2982	0,2424	23,0	4,8	0,59	0,60	-1,7
20	0,2637	0,2424	8,8		0,35	0,33	-5,7
20	0,2721	0,2424	12,3		0,75	0,69	-8,6
30	0,5380	0,6084	-10,9	10,6	0,80	0,92	13,1
30	0,6664	0,6084	26,0		0,42	0,45	6,7
40	1,350	1,436	-6,0	0,4	0,76	0,61	-21,5
40	1,361	1,436	-5,2		-	-	-
45	2,325	2,172	7,0	8,2	0,45	0,46	2,2
45	2,741	2,172	26,2		0,45	0,41	-8,9
45	2,257	2,172	0,4		0,45	0,47	4,4

$$|\bar{e}_k| = 6,0 \%$$

$$|\bar{\Delta k}| = 12,57 \%$$

$$|\bar{\Delta x}| = 8,10 \%$$

b) Inversion du saccharose

Le tableau II, constitué comme le précédent, donne des valeurs Δk et Δx qui paraissent moins dispersées que dans le cas de l'acétate d'éthyle. La plus grande variation de volume pour le saccharose permet en effet une étude plus précise.

Les valeurs calculées de k sont obtenues par les équations (2)

$$(7) \text{ Log } k_c = 34,19 - 25430/RT \quad 19^\circ < T < 30^\circ$$

$$(8) \text{ Log } k_c = 32,55 - 24470/RT \quad 30^\circ < T < 41^\circ$$

$$k_c = \frac{k}{[H^+]}$$

Tableau II

saccharose et HCl 0,1 N

Température de la réaction °C	k	k	Δk	e_k	x	x	Δx
	dilatométrique 1/hrs	calculé 1/hrs	%	%	moles/litre dosage chimique	moles/litre dilatométrie	%
20	0,02840	0,02722	3,2	3,1	0,100	0,101	-1
20	0,02668	0,02722	-3,0		0,043	0,050	+16
30	0,1110	0,1105	0,4	9,3	0,100	0,090	-10
30	0,0919	0,1105	-16,8		0,100	0,090	-10
40	0,3746	0,4010	- 7,5	6,0	0,047	0,045	-4
40	0,4224	0,4010	0,5		0,047	0,043	-9

$$|\overline{e_k}| = 6,1 \%$$

$$|\overline{\Delta x}| = 8,33 \%$$

$$|\overline{\Delta k}| = 5,23 \%$$

k = vitesse spécifique,

x = conversion,

Δx = Erreur sur la conversion,

Δk = Erreur sur la vitesse spécifique,

e_k = Erreur sur la vitesse spécifique donnée par l'appareil lui-même.

D Conditions de travail en phase hétérogène

La présence d'un solide poreux dans le réacteur nécessite d'une part, une agitation très efficace et d'autre part, un dégazage préalable du solide pour éliminer l'air du système.

En ce qui concerne le premier point, il a été remarqué qu'il est préférable d'utiliser un réacteur de faible hauteur et de grand diamètre lorsqu'on opère avec une agitation magnétique.

Le catalyseur introduit dans le réacteur est recouvert d'eau distillée, puis, le réacteur fermé, on fait le vide avec une trompe à eau par le robinet latéral A, ceci pendant 20 minutes. Le réactif est ensuite ajouté comme il a été décrit. Il est nécessaire d'attendre environ 1 heure à 1 heure 30 minutes avant de pouvoir commencer les mesures. En effet, la température à l'intérieur du réacteur, augmente tout d'abord, le liquide monte dans le capillaire et la variation de son niveau n'est significative qu'après la stabilisation de la température dans l'appareil.

L'allure des courbes montre qu'après 1 heure à 1 heure 30 de contact du catalyseur avec la solution aqueuse, la contraction correspond bien à un processus d'hydratation et non au refroidissement du système. En effet, la stabilisation de la température ne demande pas les 30 à 40 heures nécessaires pour atteindre le palier h_∞ du niveau liquide dans le capillaire.

Les manipulations au dilatomètre ont été suivies des dosages de l'a-

cide acétique formé dans l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle, et du glucose et lévulose apparus dans l'inversion du saccharose.

Les résultats obtenus sont exposés au chapitre III.

E) Catalyseurs utilisés

Le diamètre des particules a été mesuré par sédimentation et la distribution de la taille des grains est reportée figure 5.

Ces manipulations ont fourni les résultats suivants :

facteur de forme $\phi = 4,4$

surface apparente $s = 342 \text{ cm}^2/\text{g}$

nombre de particules par gramme $N = 1,68.10^5$

densité apparente $0,412 \text{ g/cm}^3$

densité au picnomètre $2,057$ à 20°C

Catalyseurs chauffés à 550°

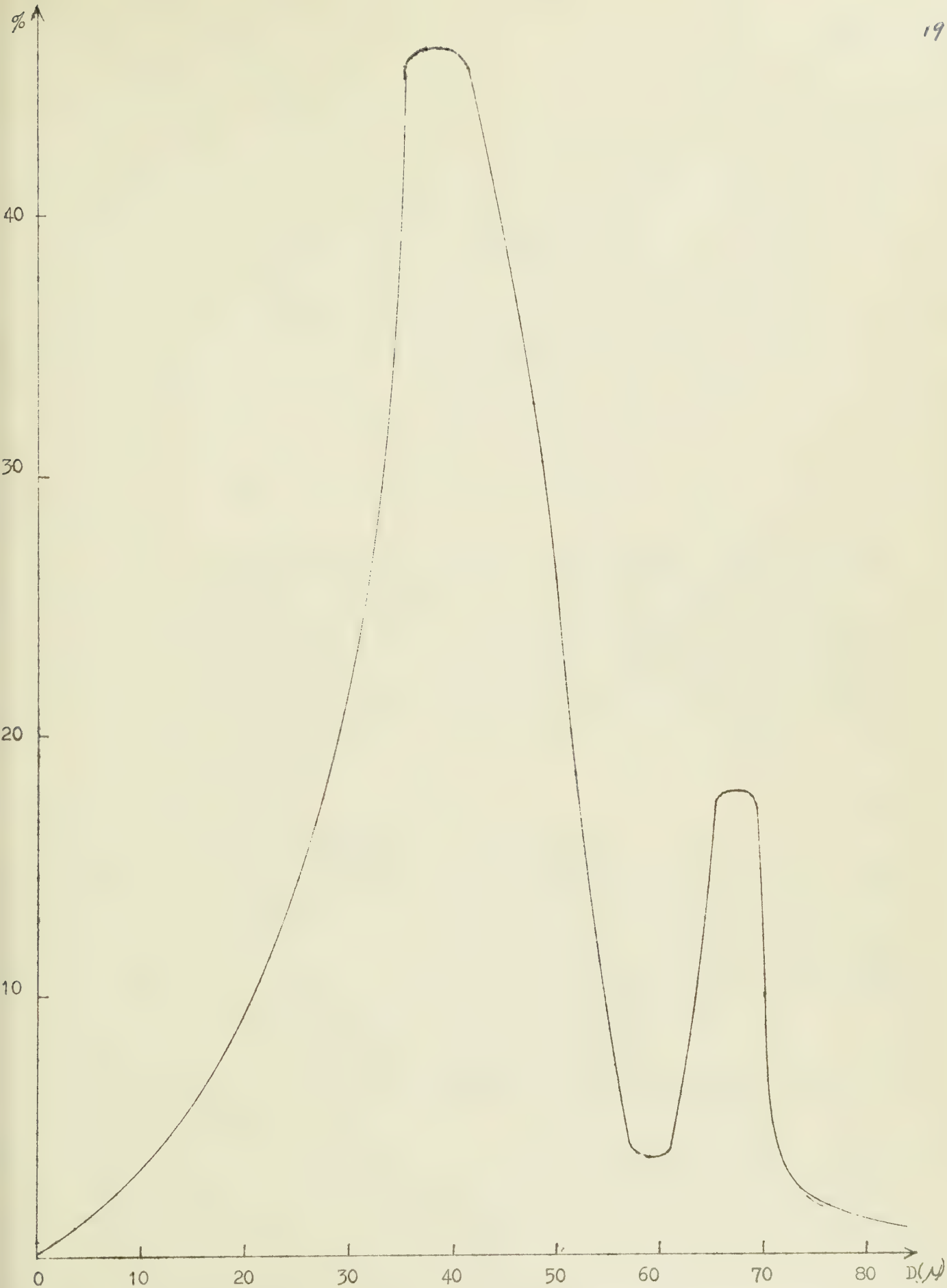
Des échantillons ont été chauffés sous air sec à 550° pendant 24 heures.

Catalyseurs traités avec des solutions de sels de sodium

Le catalyseur a été traité avec une solution de chlorure, acétate, carbonate ou phosphate de sodium en vue d'empoisonner les sites acides du solide de force décroissante.

100 cm^3 de solution aqueuse contenant 1 ion g Na^+/l sont agités 1 heure avec 1g de solide. Après filtration et lavage, le catalyseur est séché pendant une nuit à l'étuve à 110° .

Tous les catalyseurs sont conservés dans une enceinte à humidité constante afin d'assurer une bonne reproductibilité de l'échantillon lors des pesées.



Distribution du diametre des particules du catalyseur Ketjen 13% d'alumine

FIGURE 5

CHAPITRE III

Hydrolyse de l'acétate d'éthyle et inversion
du saccharose par catalyse hétérogène
solide-liquide

En présence d'eau, le catalyseur silice-alumine s'hydrate fortement. Ce phénomène s'est avéré jouer un rôle important dans l'étude dilatométrique des réactions d'hydrolyse en phase hétérogène. Cette hydratation, très exothermique pour les premières fractions fixées, peut cependant être suivie par dilatométrie, lorsqu'après un certain temps, l'effet thermique devient négligeable devant la diminution de volume due à l'interaction eau-catalyseur.

A Hydratation des catalyseurs

1 - Catalyseur Ketjen à 13% d'alumine

Des essais ont été effectués à 3 températures, 20°, 30° et 40°. Les courbes cinétiques obtenues telle celle de la figure 6 relèvent d'une loi cinétique du 1er ordre par rapport au solide. La courbe représentée correspond à l'hydratation de 4,05 g/100 cm³ de solide à 40°. Elle rend compte d'une évolution dans laquelle le catalyseur est un réactif :



Si [S] est la concentration en sites superficiels hydratables, la loi de vitesse s'écrit :

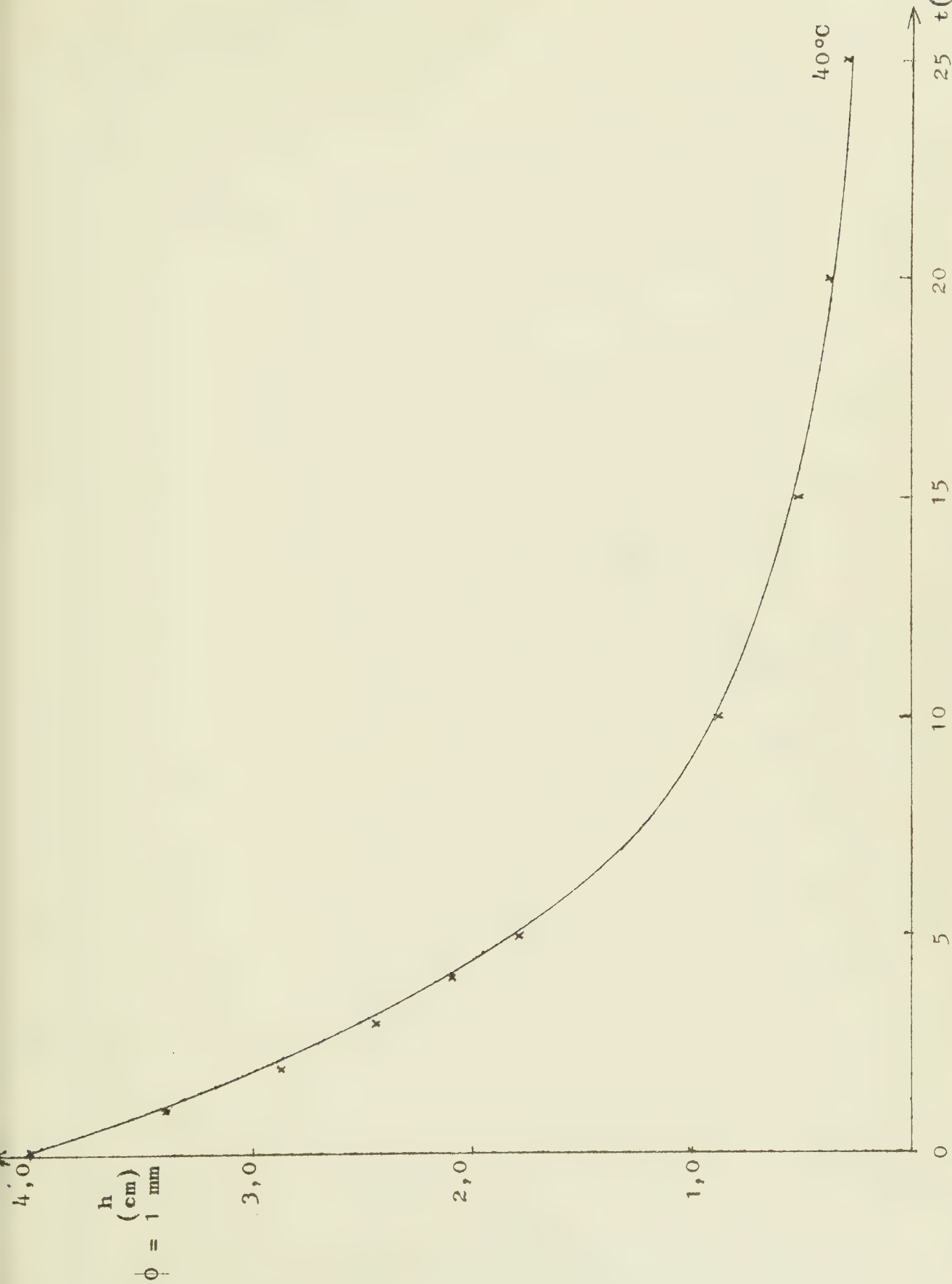


FIGURE 6

Hydratation du catalyseur Ketjen ordinaire 4,05 g de catalyseur/100ml

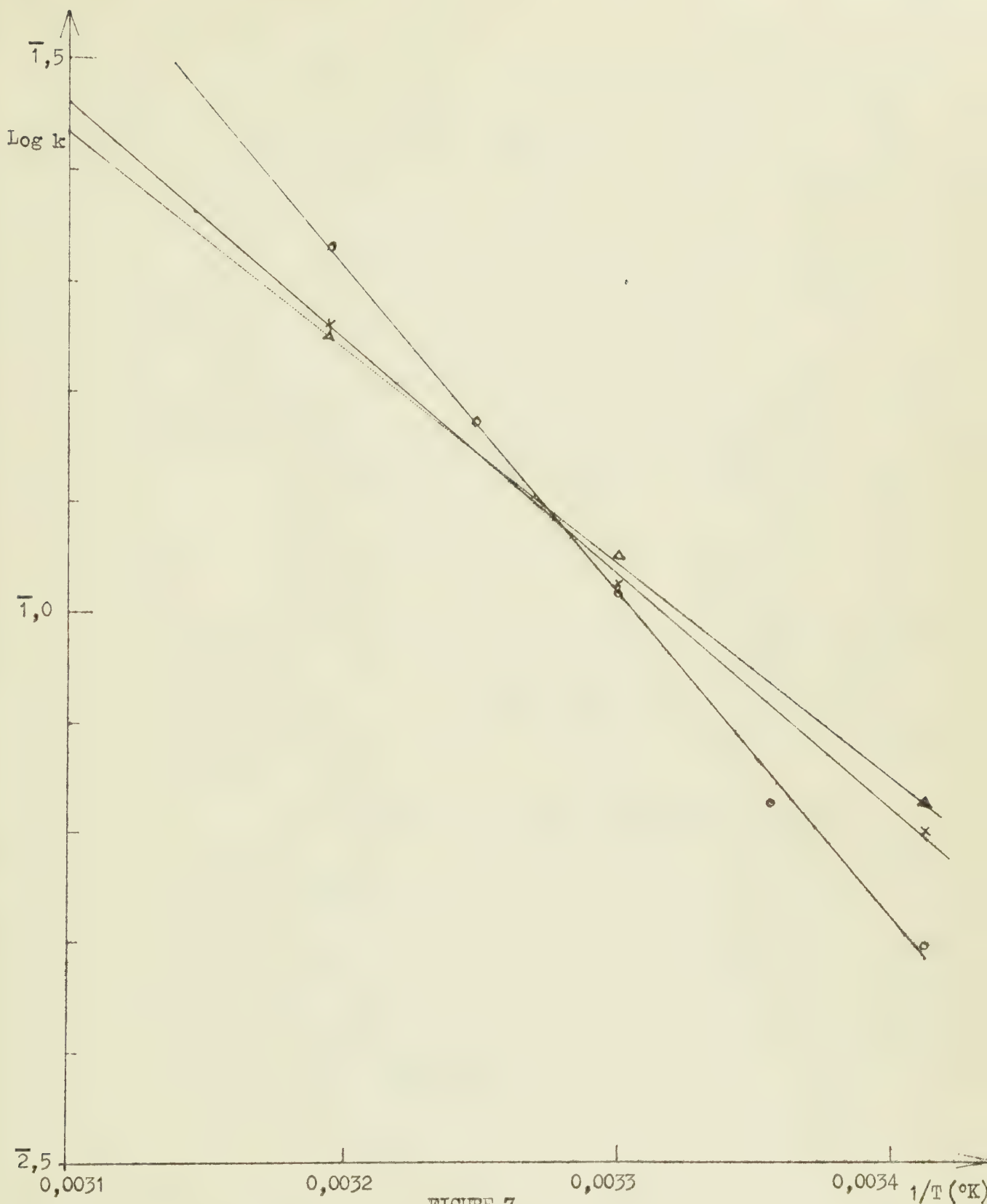


FIGURE 7

Equation d'Arrhénius pour différents systèmes

Hydratation de catalyseur ordinaire (2,70 g/100ml)

Hydratation du catalyseur chauffé à 1550° (4,05 g/100ml)

Hydrolyse de l'acétate d'éthyle (4,05 g de catalyseur ordinaire/100ml)

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S] \quad k \text{ vitesse spécifique de l'hydratation}$$

$$\text{Il vient } S = S_0 \exp (-kt)$$

S_0 est proportionnel à la variation totale de hauteur h_0 dans le capillaire

S est proportionnel à h

$$(9) \text{ donc } h = h_0 \exp (-kt)$$

L'énergie d'activation de la réaction calculée entre 20° et 40° est de 8,89 kcal/mole et

$$(10) \quad k = 2,87 \cdot 10^5 \exp \left(\frac{-8890}{RT} \right) \quad (\text{fig 7})$$

À l'équilibre, l'abaissement du niveau est de 3,76 cm pour le capillaire de 0,1 cm de diamètre; il correspond à une variation de volume de 0,00798%.

En phase homogène les valeurs suivantes avaient été obtenues :

- contraction due à l'hydrolyse d'une solution molaire d'acétate d'éthyle 0,0365 %
- contraction due à l'inversion d'une solution molaire de saccharose 0,577 %

Ainsi la contraction due à l'hydratation atteint un pourcentage important de celle due à l'hydrolyse d'une solution molaire d'acétate d'éthyle. À cet effet de plus en plus sensible quand diminue la concentration en ester, va s'ajouter la concurrence des réactions d'hydratation et d'hydrolyse à la surface du catalyseur.

2 - Catalyseur Ketjen à 13 % d'alumine chauffé à 550°

Le chauffage d'un catalyseur silice-alumine entraîne une déshydratation progressive de la surface, par perte de molécules d'eau adsorbées physiquement fixées ^{ou} sous forme de groupes OH. D'autre part il a été constaté un maximum de la capacité d'échange par l'ion ammonium et une force acide accrue lorsque la température de traitement est voisine de 550° (20). En vue d'étudier l'influence sur l'hydrolyse en phase hétérogène de la variation d'acidité du solide, nous avons tout d'abord suivi l'hydratation du catalyseur chauffé à 550° .

Les courbes d'hydratation fournies par le dilatomètre sont comparables à celles du même catalyseur non chauffé. Elles suivent également une loi du 1er ordre. La vitesse spécifique est donnée par

$$(11) k = 5,89 \cdot 10^5 \exp \left(\frac{-9340}{RT} \right)$$

L'énergie d'activation du processus a sensiblement la même valeur, que le catalyseur ait été chauffé ou non. Par contre, la quantité d'eau adsorbée par le solide est beaucoup plus importante pour l'échantillon traité à 550°C. En effet, ramenée à 4,05 grammes de catalyseur, la variation du niveau du capillaire de 11,5 cm à 40° correspond à une diminution de volume de 0,0245 %

3 - Catalyseur Ketjen traité par des sels de sodium

Les essais effectués avec de tels solides ne sont pas très significatifs, car une partie des ions sodium fixés sur le catalyseur passe en solution et l'hydratation se poursuit alors sur les sites libérés par le départ du cation. La quantité d'ion sodium passée en solution dans les conditions expérimentales, a été déterminée en agitant pendant 24 heures 1 gramme de catalyseur sodé avec 100 ml d'eau. Le cation est ensuite dosé chimiquement dans la solution. Le tableau III rassemble les résultats

TABLEAU III

Sel de sodium utilisé	Na ⁺ fixé sur le solide méquiv/g	<u>Na⁺ passé en solution</u> Na ⁺ fixé sur le solide %	pH de l'eau
NaCl	0,16	5,32	6,46
Na CH_3COO	0,54	7,93	7,72
Na ₂ CO ₃	1,45	10,09	8,85
Na ₃ PO ₄	1,60	13,78	9,00

B Hydrolyse de l'acétate d'éthyle au contact du catalyseur Metjen non chauffé

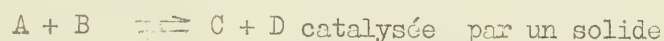
L'hydrolyse de l'acétate d'éthyle a été étudiée en faisant varier la température, la concentration du réactif, la quantité de catalyseur.

La figure 8 compare tout d'abord le comportement du système en phases hétérogène et homogène à la température de 40°.

Pour une concentration en acétate d'éthyle de 0,76 M la courbe 1 représente l'hydrolyse en phase homogène, le palier atteint correspondant à la réaction complète.

En phase hétérogène, l'hydratation de 4,05 g/100 ml de solide est décrite par la courbe 3. En présence d'une solution 0,76 M d'acétate d'éthyle, la variation du niveau dans le capillaire suit la courbe 2. Il apparaît que la réaction d'hydrolyse est loin d'être complète lorsque le niveau se stabilise. Ceci peut s'expliquer par la concurrence des réactions d'hydratation et d'hydrolyse à la surface du catalyseur.

Considérons une réaction du type



La vitesse de cette réaction, les deux réactifs étant liquides, est donnée par

$$(12) \quad v = \frac{b_A C_A b_B C_B}{(b_A C_A + b_B C_B)^2}$$

b_A et b_B : coefficients de fixation de A et B
 C_A, C_B : concentrations en A et B

Cette relation a été vérifiée dans l'estérification d'acides organiques par le méthanol sur la thiorine (23)

L'hydrolyse que nous avons étudiée est réalisée en présence d'un excès d'eau, ce qui devrait conduire au déplacement total de l'équilibre vers la droite. En fait, non seulement la réaction n'est pas complète, mais elle peut être inhibée par une hydratation préalable, de 24 heures environ, du catalyseur.

Ceci conduit à penser que dans l'équation :

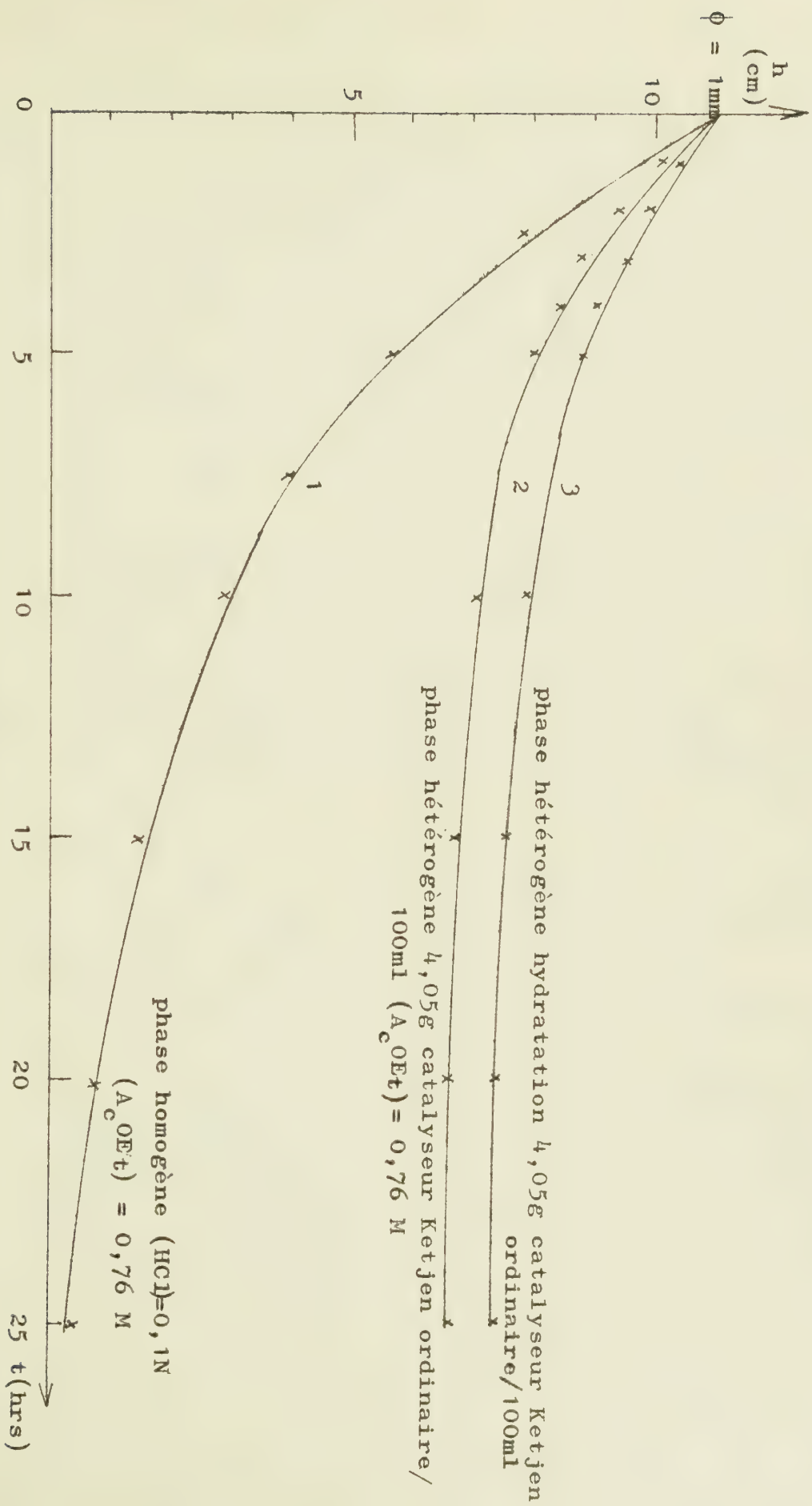


FIGURE 8
 Comparaison des processus en phase homogène et hétérogène
 Température 40°C

$$(13) \quad v = \frac{b_{H_2O} [H_2O] b_{ester} [ester]}{(b_{H_2O} [H_2O] + b_{ester} [ester])^2} \quad \text{avec } [H_2O] = 55,6 \text{ moles/l}$$

le coefficient de fixation de l'eau b_{H_2O} est très supérieur à celui de l'ester. De plus la concentration en ester est au moins 50 fois plus faible que la concentration en moles d'eau.

Donc $b_{ester} [ester]$ est petit devant $b_{H_2O} [H_2O]$ et peut être négligé au dénominateur

$$(14) \quad \text{d'où} \quad v = \frac{b_{ester} [ester]}{b_{H_2O} [H_2O]}$$

Avec $b_{H_2O} \gg b_{ester}$, la vitesse d'hydrolyse tend vers zéro lorsque la surface est hydratée; ce qui est confirmé par l'expérience.

L'étude cinétique réalisée par dilatométrie permet de faire intervenir le catalyseur dans l'expression de la vitesse.

Ecrivons que la variation du niveau dans le capillaire est due à l'hydratation du solide et à l'hydrolyse de l'ester adsorbé :

$$(15) \quad a \frac{dh}{dt} = - k_{H_2O} [S] - k_{hydrolyse} [S] [ester]_{ads}.$$

où

h : hauteur du niveau dans le capillaire,

k_{H_2O} , $k_{hydrolyse}$: vitesses spécifiques d'hydratation et d'hydrolyse

$[S]$: concentration en sites superficiels actifs,

$[ester]_{ads}$: concentration en moles d'ester adsorbées,

a : coefficient de proportionnalité.

L'équation (14) explique la diminution de la vitesse d'hydrolyse par la seule fixation préférentielle de l'eau. Il s'y ajoute le phénomène de neutralisation progressive des sites actifs par l'eau. Ceci apparaît dans l'expression $k_{hydrolyse} [S] [ester]_{ads}$ de l'équation (15) qui exprime la dépendance de la vitesse, d'une part de $[ester]_{ads}$ qui diminue quand augmente le degré d'hydratation et d'autre part de $[S]$ qui s'abaisse par hydratation

des centres actifs. Le problème est donc beaucoup plus complexe qu'en phase homogène où la vitesse $v = k[H^+]C$ s'exprime en fonction d'une concentration constante en proton et d'une concentration en réactif ne variant qu'avec l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

Le calcul rigoureux de $k_{\text{hydrolyse}}$ s'avérant très difficile, nous avons obtenu une valeur approximative de l'effet global hydratation, hydrolyse en calculant une vitesse spécifique comme il a été décrit dans le chapitre II.

D'autre part, nous avons évalué la part de l'hydrolyse dans la variation totale du niveau dans le capillaire par différence des paliers hydratation + hydrolyse et hydratation seule ce qui donne une contraction de 0,70 cm soit 0,00148 %. Ceci correspond à l'hydrolyse de 0,041 moles d'acétate d'éthyle/l. Le dosage chimique de l'acide acétique en solution correspond à l'hydrolyse de 0,0024 moles d'ester/litre. Le déficit peut être du à l'imprécision de cette évaluation et aussi à ce qu'une partie de l'acide acétique formé reste adsorbé sur le catalyseur.

Effet de la température

Nous avons constaté que :

- Pour une même solution d'acétate d'éthyle, la conversion à l'équilibre varie avec la température.

- Il y a toujours un déficit entre la conversion obtenue par dosage chimique et celle donnée par dilatométrie, compte tenu de l'hydratation.

La vitesse spécifique est donnée par

$$k = 4,50 \cdot 10^8 \exp (-13350/RT)$$

Influence de la masse de catalyseur

La variation de la vitesse spécifique avec la masse de catalyseur est reportée sur la figure 9. Elle a été établie à 30° pour une solution 0,76 N d'acétate d'éthyle. Le fait d'obtenir une droite montre que la diffusion doit être plus rapide que les phénomènes étudiés. Haskell et Hammett (6) avaient obtenu des résultats comparables dans l'hydrolyse d'esters sur des résines échangeuses d'ions.

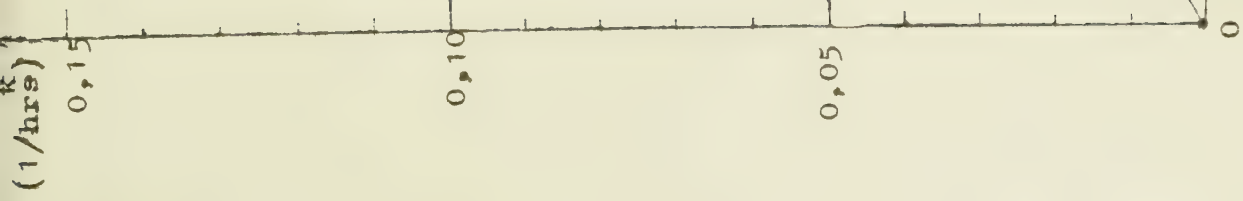


FIGURE 9
 Hydrolyse de l'acétate d'éthyle (A. OEt) = 0,76 M
 Température 30°C

Influence de la concentration en réactif

Les données de la dilatométrie corrigées de l'hydratation ont permis de calculer le taux de conversion à l'équilibre. Il est de l'ordre de 5 % en moyenne et varie avec la concentration en acétate d'éthyle.

Des résultats comparables ont été obtenus dans l'inversion du saccharose.

L'ensemble de ces résultats en phase hétérogène montre qu'en présence d'une solution aqueuse de réactif, le catalyseur fixe l'eau et le réactif. Par analogie avec le mécanisme d'hydrolyse en phase homogène, on peut supposer que le réactif est, tout d'abord adsorbé sur un site protonique et subit ensuite l'hydrolyse. L'eau se fixe plus fortement que le réactif. Au départ, une partie des sites est encore disponible aux molécules d'esters mais peu à peu l'eau bloque la surface, l'hydratation du catalyseur est maximum, l'hydrolyse est arrêtée.

Ces hypothèses sont vérifiées par les résultats obtenus avec le catalyseur traité à 550°.

C Hydrolyse au contact du catalyseur Ketjen chauffé à 550°

Nous avons déjà signalé l'hydratation importante du catalyseur Ketjen chauffé à 550°. Son activité catalytique a été étudiée dans la réaction d'inversion d'une solution 0,1 M de saccharose à 30°.

La figure 10 donne les courbes obtenues avec le catalyseur chauffé et non chauffé. Les courbes 1 et 3 concernant l'hydratation, les courbes 2 et 4 l'inversion du saccharose pour les deux échantillons.

Un calcul comparable au précédent pour l'acétate d'éthyle donne une contraction de 0,0012 % par différence entre le palier hydratation - inversion et le palier hydratation seule. Ceci correspond à l'inversion de $1,96 \cdot 10^{-3}$ mole g/litre de saccharose alors que l'analyse chimique donne $4,4 \cdot 10^{-4}$ mole g/litre.

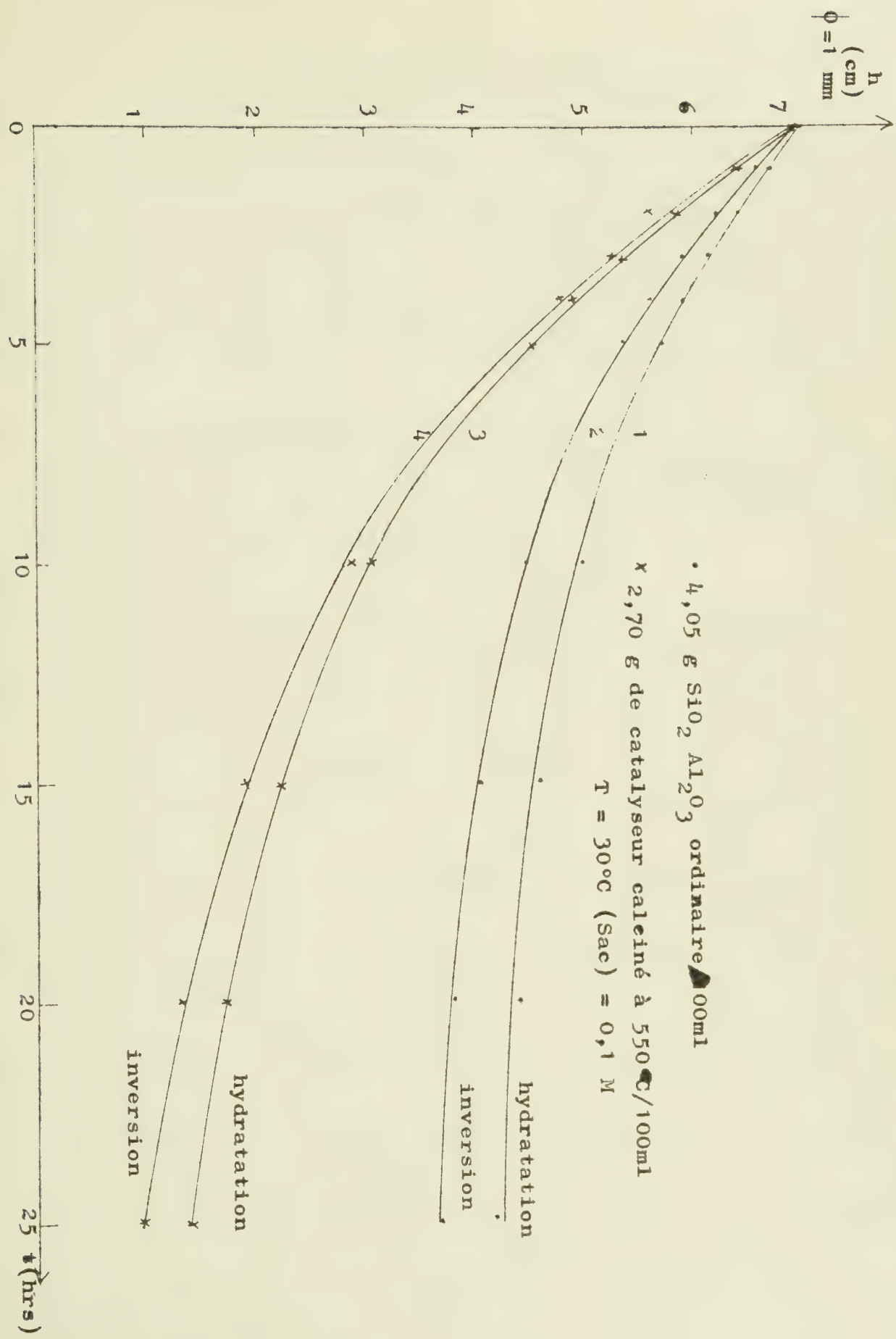


FIGURE 10

Le catalyseur non chauffé donne $1,84.10^{-3}$ mole_g /litre par dilatométrie et $2,25.10^{-4}$ mole_g /litre par voie chimique.

Bien que l'hydratation du solide soit augmentée pour le solide chauffé, son pouvoir catalytique est également accru. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de son acidité protonique. Le réactif s'adsorbe sur un nombre plus grand de sites et l'effet inhibiteur de l'eau est retardé.

Si on laisse le catalyseur s'hydrater jusqu'à l'équilibre comme dans le cas du solide non chauffé, l'introduction de saccharose dans le réacteur ne conduit à aucune modification, la réaction d'inversion ne se produit pas.

D - Catalyseur traité avec des sels de sodium

Les catalyseurs, préparés comme il a été décrit, ont été utilisés dans l'inversion du saccharose. La réaction a été étudiée à 30° à partir d'une solution 0,1 M de saccharose.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV

Sel de sodium utilisé	Na ⁺ fixe par le solide	Acidité protonique	Contraction	k
	mequiv/g	mequiv/g	%	1/hrs
-	0	0,8	0,0052	0,0853
NaCl	0,16	0,77	0,0043	0,0341
NaCH ₃ COO	0,54	0,5	0,0033	0,0460
Na ₂ CO ₃	1,45	0	0	0
Na ₃ PO ₄	1,60	0	0	0

TABLEAU IV

Le traitement des catalyseurs silice-alumine par divers sels de sodium neutralise progressivement leur acidité protonique. La contraction de volume dans l'inversion du saccharose diminue parallèlement à l'acidité protonique.

Cependant le passage en solution d'une partie des ions sodium ne permet pas d'étudier quantitativement l'effet de l'empoisonnement des sites protoniques par le cation. D'autre part, l'hydratation du catalyseur ne se produit plus dans des conditions comparables aux précédentes. En effet, les échantillons traités par des solutions de carbonate et phosphate de sodium ne donnent lieu à aucune variation de volume. Il semblerait que ce sont les sites protoniques qui soient responsables de la contraction de volume lors de l'hydratation des catalyseurs. Leur échange total par un cation conduit à un solide inactif, qui s'hydrate sans modification du volume de la phase liquide.

CONCLUSIONS

Le dilatomètre que nous avons construit a été utilisé pour suivre les réactions d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle et d'inversion du saccharose. Il a été étalonné par des essais en phase homogène et les résultats qu'il a fournis sont comparables à ceux obtenus avec d'autres méthodes.

En phase hétérogène, la dilatométrie a permis de suivre l'hydratation du catalyseur silice-alumine et a conduit à une loi cinétique de 1er ordre par rapport au solide.

Dans l'étude de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle et de l'inversion du saccharose catalysées par le même solide, les résultats ont montré que :

- la diffusion dans le catalyseur est rapide et n'influence pas la réaction,
- le coefficient de fixation de l'eau par la surface catalytique est très supérieur à celui de l'ester ou du saccharose,
- la vitesse d'hydratation du solide est supérieure à la vitesse de l'hydrolyse qu'il catalyse,

Ces deux derniers résultats conduisent à l'inhibition de la réaction d'hydrolyse au cours du temps.

La comparaison de trois catalyseurs d'acidité différente, montre que lorsqu'augmente l'acidité protonique, la capacité d'hydratation et le pouvoir catalytique sont accrus. Inversement l'empoisonnement progressif de cette acidité par l'ion sodium se traduit par une baisse parallèle de l'hydratation et de l'activité catalytique.

En conclusions, l'étude dilatométrique qui enregistre globalement toutes les variations de volume doit tenir compte de l'affinité des sites pour telle ou telle substance. Des solvants ou des esters différents pourront conduire à des courbes cinétiques dont l'allure dépendra de leurs coefficients res-

pectifs de fixation. L'effet catalytique sera augmenté si les coefficients de fixation des réactifs sont assez voisins et supérieurs à ceux des solvants et si les centres actifs ne sont pas rapidement empoisonnés par une des substances en solution.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.P.Bell Acid-Base Catalysis Oxford 13, (1949).
- (2) E.A.Moelwyn-Hughes, The kinetics of reactions in solution, Oxford 58 (1947).
- (3) R.P.Bell, A.L. Dowding et J.A.Noble, J.Chem.Soc. 3106, (1955)
- (4) Norio Okada et Tarô Tachibana, J.Chem.Soc.Japan.Ind.Chem Soc. 66, 1165, (1963).
- (5) H.Saïto, F.Shimamoto, Y.Mishima et O.Sataka, J.Chem.Soc. Japan, Ind.Chem.Sect. 64 1733 (1961)
- (6) Haskell et Hammett, J.Am.Chem.Soc. 71 1284 (1949).
- (7) Bernard et Hammett, J.Chem.Soc. 75 1708 (1952).
- (8) Garcia de la Banda et Hermana Tezanos An.Soc.exp.Fis. Quim. ser B 59 (1963)
- (9) T.I.Andrianova and S.Z.Roginsky, Problèmes de la Catalyse et de la Cinétique Ed. de l'Acad. des Sciences d'U.R.S.S. (1960) N°10 pp 298-302.
- (10) J. Muir, Trans. Farad. Soc. 50, 249, (1954).
- (11) S.Kurosaki, S.Saïto et G.Sato, J.Chem. Phys. 23, 1846, (1955).
- (12) J.le Bot et S. le Montagner, J.Phys.Radium 16 79, (1955), 16 163 (1955).
- (13) J.J.Fripiat, A.Jellin, G.Poncelet et J.André, J.Phys.Chem. sous presse.
- (14) W.G. Schlaffer, C.Z.Morgan et J.N.Wilson, J.Phys.Chem. 61, 714 (1957).
- (15) L.N.Denisova et coll. J.Chimie Physique U.R.S.S. 36 641, (1962).
- (16) Boyd et Soldano Z.Elektrochem 57 162 (1953).
- (17) Gregor et al., J.Colloid Sci. 7 511 (1952).
- (18) G.W.Austerweill L'échange d'ions et les échangeurs Gauthier Villars (1955).
- (19) G.Pannetier et P.Souchay, Cinétique Chimique, Masson (1964).
- (20) D.Barthomeuf Thèse Lyon Mai 1963.
- (21) Techniques de laboratoire, Masson 793 (1954).
- (22) Brönsted J.N. et Guggenheim, J. Am. Chem. Soc. 49 2554
- (23) J.C.Jungers Cinétique Chimique appliquée Techniq. [J.C.Jungers, Bull.Soc.Chim. Belg., 64, 502-534 (1955)]

Table des Matières

	page
Introduction	2
Techniques Opératoires	6
A) Choix de la technique	6
1) Analyse chimique	6
2) Dilatométrie	7
B) Calcul de la vitesse spécifique	
à partir des données expérimentales	9
C) Conditions de travail en phase homogène	10
1) Stabilité du niveau dans le capillaire	10
2) Etalonnage et reproductibilité	10
a) Hydrolyse de l'acétate d'éthyle	11
b) Inversion du saccharose	16
D) Conditions de travail en phase hétérogène	17
E) Catalyseurs utilisés	18
1) Catalyseurs chauffés à 550°	18
2) Catalyseurs traités avec des sels de sodium	18
 Hydrolyse de l'acétate d'éthyle et inversion du saccharose par	
catalyse hétérogène solide-liquide	20
A) Hydratation des catalyseurs	20
1) Catalyseur Ketjen à 13% d'alumine	20
2) Catalyseur Ketjen à 13% d'alumine chauffé à 550° ..	23
3) Catalyseur Ketjen traité avec des sels de sodium	24

B) Hydrolyse de l'acétate d'éthyle au contact du catalyseur	
Ketjen, non chauffé	25
1) Effet de la température	28
2) Influence de la masse de catalyseur	28
3) Influence de la concentration en réactif	30
C) Hydrolyse au contact du catalyseur Ketjen chauffé à 550°	30
D) Catalyseur traité avec des sels de sodium	32
Conclusions	34

Vu

Les membres du Jury

MM. M.PRETTRE

S.TEICHNER

Y.TRAMBOUZE

Vu et approuvé

Le doyen de la Faculté des Sciences

J.BRACONNIER

Vu et accordé le permis
d'imprimer

LYON le 8 juin 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P.LOUIS

